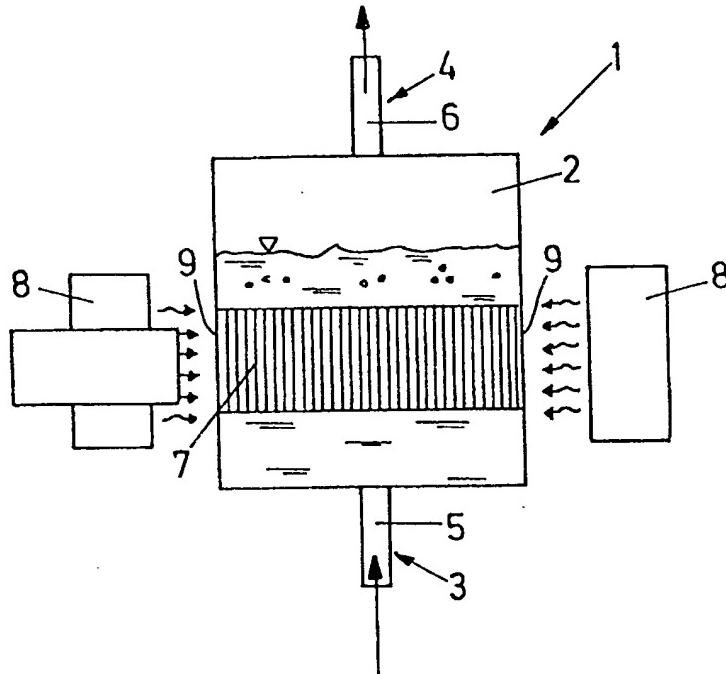




(51) Internationale Patentklassifikation 7 :  B01D 53/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07695  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02320  (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1999 (28.07.99)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 198 34 980.7 3. August 1998 (03.08.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): RUSCH, Klaus [DE/DE]; Angerreuth 13, D-96129 Strullendorf (DE), HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		
(54) Title: METHOD FOR CONVERTING UREA INTO AMMONIA		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON HARNSTOFF IN AMMONIAK		
(57) Abstract		
<p>A microwave hydrolysis reactor (1; 1') for converting urea into ammonia comprises at least one reaction chamber (2; 2'). Said reaction chamber comprises a feed device (3; 3') for feeding a urea solution, a discharge device (4; 4') for discharging an ammonia-water mixture, a catalyst device (7; 7') which is arranged in the reaction chamber (2; 2'), and a microwave transmission device (1; 1') for supplying energy to the urea located in said reaction chamber (2; 2').</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Ein Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor (1; 1') zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak umfaßt mindestens eine Reaktions-Kammer (2; 2') mit einer Zuführ-Einrichtung (3; 3') zur Zuführung einer Harnstoff-Lösung, einer Abführ-Einrichtung (4; 4') zur Abführung eines Ammoniak-Wasser-Gemisches und einer in Reaktions-Kammer (2; 2') angeordneten Katalysator-Einrichtung (7; 7') sowie eine Mikrowellen-Sende-Einrichtung (1; 1') zur Zuführung von Energie zu der in der Reaktions-Kammer (2; 2') befindlichen Harnstoff-Lösung.</p>		



#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasiliens	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

## Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak mittels Anwendung von Mikrowellen.

In Anlagen zur selektiven katalytischen Entstickung (selective catalytic reduction = SCR) von Rauchgasen, insbesondere 10 von Rauchgasen eines Kraftwerkes oder eines Dieselmotors, wird als Reduktionsmittel üblicherweise Ammoniak-Gas oder ein Ammoniak-Wasser-Gemisch verwendet. An einem sogenannten SCR-Katalysator werden dann die Stickoxide auch in Anwesenheit von Sauerstoff mit dem Reduktionsmittel Ammoniak in Stickstoff und Wasser umgesetzt. Der Transport, die Lagerung und die Handhabung von Ammoniak unterliegt strengen sicherheitstechnischen Vorschriften. Demgegenüber ist Harnstoff eine vergleichsweise harmlose Substanz. Den direkten Einsatz von 15 Harnstoff als Reduktionsmittel in einem SCR-Reaktor steht das technische Problem der Hydrolyse, d. h. der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniak, und der Eindüsung des Harnstoffs in 20 den SCR-Reaktor entgegen.

Die Verwendung von Harnstoff in SCR-Reaktoren ist bisher nur 25 bei Kleinanlagen, wie z.B. Blockheizkraftwerken oder bei Dieselmotoren bekannt, wobei eine direkte Eindüsung des Harnstoffes in den SCR-Reaktor in der Regel mit Unterstützung durch Druckluft erfolgt. Für ein System mit mehreren Düsen ist dabei der Harnstoffstrom für jede einzelne Düse zu 30 regeln, was technisch aufwendig ist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Ammoniak zur Entstickung von Rauchgasen in möglichst einfacher und sicherheitstechnisch leicht zu handhabender Form bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst.

Der Kern der Erfindung besteht darin, in einem Hydrolyse-Reaktor unter Einsatz von Mikrowellen Harnstoff in Ammoniak umzusetzen, welcher nachfolgend zur Entstickung verwendet werden kann.

Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand einer Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 einen Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel und

Fig. 2 einen Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Ein Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1 gemäß einer ersten in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform dient der Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak im großtechnischen Rahmen. Der erzeugte Ammoniak wird einem SCR-Reaktor zugeführt, der Teil einer Rauchgas-Entstickungs-Anlage ist. In dem SCR-Reaktor werden im Rauchgas befindliche Stickstoffoxide zusammen mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff katalytisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt, wodurch die Stickstoffoxide entfernt werden.

Der Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1 weist eine Reaktions-Kammer 2 auf, welche mit Ausnahme einer Zuführ-Einrichtung 3 und einer Abführ-Einrichtung 4 allseitig geschlossen ist. Die Zuführ-Einrichtung 3 ist als mit der Reaktions-Kammer 2 verbundene Leitung 5 ausgebildet. Die Abführ-Einrichtung 4 ist als mit der Reaktions-Kammer 2 verbundene Leitung 6 ausgebildet.

Die Leitungen 5 und 6 sind an gegenüberliegenden Enden der Reaktions-Kammer 2 vorgesehen.

Zwischen der Zuführ-Einrichtung 3 und der Abführ-Einrichtung 4 ist innerhalb der Reaktions-Kammer 2 eine Katalysator-Einrichtung 7 vorgesehen, welche als Oberflächenkatalysator mit einer katalytisch aktiven Substanz ausgebildet ist. Diese kann in Form von schwamm- oder wabenförmigen Materialien oder in Form einer Schüttung vorgesehen sein. Als katalytisch aktive Substanz werden handelsübliche Produkte verwendet.  
Im Bereich der Katalysator-Einrichtung 7 ist außerhalb der Reaktions-Kammer 2 eine Mikrowellen-Sende-Einrichtung 8 vorgesehen, welche Mikrowellen in die Reaktions-Kammer 2 einstrahlt. Zumindest im Bereich der Katalysator-Einrichtung 7 sind die Wände 9 der Reaktions-Kammer 2 mikrowellendurchlässig ausgebildet.

Beim Betrieb des Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktors 1 wird durch die Zuführ-Einrichtung 3 eine wässrige Harnstoff-Lösung der Reaktions-Kammer 2 zugeführt. Die Lösung durchdringt die Katalysator-Einrichtung 7 und wird dort durch die Mikrowellen der Mikrowellen-Sende-Einrichtung 8 erhitzt. Durch die katalytisch aktive Substanz wird das Temperaturniveau und die aufzuwendende Energie herabgesetzt, bei der eine Hydrolyse des Harnstoffs unter Bildung von Ammoniak erfolgt. Dieser wird durch die Abführ-Einrichtung 4 zusammen mit Wasserdampf abgeführt. Dieses Gemisch kann dann in einem SCR-Reaktor zur Entstickung verwendet werden. Das katalytisch aktive Material ist für die Hydrolyse aktiv und kann z.B. auf TiO<sub>2</sub>-Basis ausgeführt sein.

Durch die Kombination aus Katalysator, Mikrowellen und einer wässrigen Harnstoff-Lösung entstehen keine für die SCR-Anwendung des Ammoniaks unerwünschten Nebenprodukte wie Cyanursäure, Melamin oder dergleichen.

Eine zweite Ausführungsform ist in Fig. 2 dargestellt. Bezuglich der Beschreibung wird auf die erste Ausführungsform verwiesen. Identische Teile werden mit demselben Bezugszeichen bezeichnet. Verschiedene, jedoch funktionell gleichwertige Teile werden mit apostrophierten Bezugszeichen bezeichnet. Im folgenden werden lediglich die Unterschiede beschrieben.

Bei einem Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1' weist die Zuführ-Einrichtung 3' einen mit der Leitung 5 verbundenen Verteiler 10 auf. Die Abführ-Einrichtung 4' weist einen mit der Leitung 6 verbundenen Verteiler 11 auf. Zwischen dem Verteiler 10 und dem Verteiler 11 sind mehrere, z. B. fünf, Reaktions-Kammern 2' vorgesehen, welche als Kapillar-Rohre 12 ausgebildet sind. Diese sind endseitig mit den Verteilern 10, 11 zur Führung einer Flüssigkeit von der Zuführ-Einrichtung 3' zur Abführ-Einrichtung 4' verbunden. In den Kapillar-Rohren 12 sind Katalysator-Einrichtungen 7' vorgesehen. In einer besonderen Ausgestaltung sind die Kapillar-Rohre 12 aus katalytisch aktiver Substanz gebildet.

Hinsichtlich der Umsetzung der Harnstoff-Lösung in den Kapillar-Rohren 12 zu Ammoniak wird auf die Beschreibung des ersten Ausführungsbeispiels verwiesen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak, wobei
  - a) eine wässrige Harnstoff-Lösung zu einer Reaktionskammer (2, 2') geführt wird,
  - b) die wässrige Harnstoff-Lösung in der Reaktionskammer (2, 2') eine Katalysator-Einrichtung (7, 7') durchströmt, wobei Harnstoff in Ammoniak katalytisch umgesetzt wird,
  - c) in die Reaktionskammer (2, 2') zusätzlich Energie mittels Mikrowellen eingebracht wird, und
  - d) das entstandene Ammoniak-Wasser-Gemisch von der Reaktionskammer (2, 2') abgeführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,  
wobei die wässrige Harnstoff-Lösung in der Katalysator-Einrichtung (7, 7') Kapillar-Rohre (12) durchströmt, die zumindest auf der Innenseite eine katalytisch aktive Substanz aufweisen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1,  
wobei die Mikrowellen derart eingebracht werden, daß das Ammoniak zusammen mit Wasser in der Reaktionskammer (2, 2') verdampft.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Ammoniak-Wasser-Gemisch als Reduktionsmittel zur Entstickung einem Rauchgas zugemischt und mit dem Rauchgas einem SCR-Reaktor zugeführt wird.

1/1

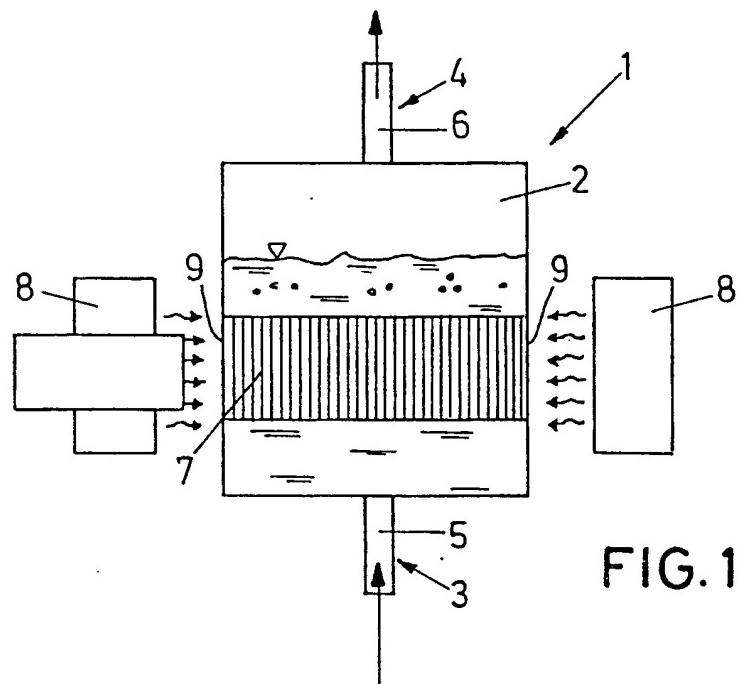


FIG. 1

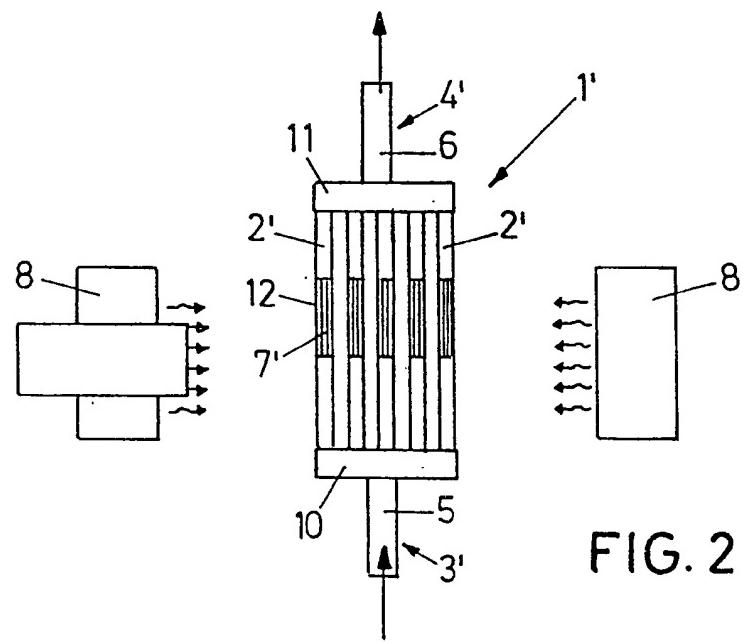


FIG. 2